

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-255513

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)10月16日

C 01 B 21/083

7508-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 三フッ化窒素の製造方法

⑯ 特 願 平1-74107

⑰ 出 願 平1(1989)3月28日

⑱ 発 明 者 清水 雅 郎 千葉県市原市五井5232-2

⑲ 出 願 人 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

三フッ化窒素の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. F<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>を気相状態で反応させてNF<sub>3</sub>を製造する方法において、NH<sub>3</sub>1モルに対して六フッ化イオウ、ヘキサフルオロエタン、テトラフルオロメタンからなる群より選ばれた1種以上を希釈ガスとして5～100モルの比率で加えることを特徴とする三フッ化窒素の製造方法。

2. 希釈ガスとNH<sub>3</sub>を混合した気体を反応器中でF<sub>2</sub>と混合して反応させる請求項1の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、F<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>を気相状態で反応させて三フッ化窒素(NF<sub>3</sub>)を製造する方法に関するものである。

(従来の技術)

NF<sub>3</sub>は、沸点が約-129℃、融点が約-208℃の化合物であり、フッ素源または高エネルギー燃料の酸化剤またはドライエッチング剤などに使用されている。製造方法としては、従来以下のような気相法によるものが知られている。

Ruffらは、NH<sub>3</sub>とF<sub>2</sub>を気相状態で反応させて、5%以下の収率ではあるが化学的にNF<sub>3</sub>を合成した。(Z. Anorg. Allg. Chem., 197, 395, 1931) Morrowらも同様に気相法による合成を報告している。(J. Amer. Chem. Soc., 82, 5301, 1960)

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、この反応は発熱が大きく、反応器内の温度が上昇しすぎて、一旦生成したNF<sub>3</sub>が分解してしまうという問題点がある。しかも、この反応は副生成物としてNH<sub>4</sub>FやN<sub>2</sub>が生成し、特にNH<sub>4</sub>Fは凝固して反応器および配管を閉塞するという問題点があるた

め、反応器内の温度を下げるために冷却を行なうことが困難であった。

気相反応においてこのような過熱を抑える目的で希釈ガスを用いることがあるが、 $\text{NH}_3$ と $\text{F}_2$ とから $\text{NF}_3$ を合成する反応においては通常よく用いられる窒素、アルゴン、ヘリウムのような希釈ガスを用いた場合過熱を防止するに充分なだけ希釈ガスを加えると、反応が充分進まず収率が高くない。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、これら従来法が有している欠点を排除し、気相法により $\text{NF}_3$ を効率的に合成することを目的として種々研究、検討した結果、特定の希釈ガスを用いることによりこの目的が達成されることを見出した。

かくして本発明は、 $\text{F}_2$ と $\text{NH}_3$ を気相状態で反応させて $\text{NF}_3$ を製造する方法において、 $\text{NH}_3$  1モルに対して六フッ化イオウ、ヘキサフルオロエタン、テトラフルオロメタンからなる群より選ばれた1種以上の希釈ガスを5～

きく異なるので、反応の後で回収が容易であるので特に好ましい。

希釈ガスの注入割合は $\text{NH}_3$  1モルに対して5～100モルが適切である。5モル未満の場合は反応熱の除去が不十分になり反応器内の温度が上昇し $\text{NF}_3$ の分解が促進されて収率が低下するので不適当である。100モルを超える場合は $\text{F}_2$ と $\text{NH}_3$ の反応が充分進行しないので不適当である。より好ましい範囲は10～30モルである。

$\text{F}_2$ と $\text{NH}_3$ の注入比率は、 $\text{NH}_3$  1モルに対して $\text{F}_2$ が3～20モルであるのが好ましい。この比率が3未満の場合は $\text{NH}_3$ が完全に反応しない場合があるので好ましくない。 $\text{F}_2$ が過剰にあるほうが $\text{NH}_3$ を基準とした $\text{NF}_3$ の収率が向上するが、上記比率が20を超える場合は反応に寄与しない $\text{F}_2$ が多くなりすぎるので好ましくない。 $\text{F}_2$ が過剰にある場合は、閉塞の原因である副生成物をフッ素化してこれを液体あるいは気体にして閉塞を防止する働き

100モルの比率で加えることを特徴とする三フッ化窒素の製造方法を提供するものである。

本発明の希釈ガスは、窒素のような通常よく用いられるものに比べると単位体積あたりの比熱が大きく反応を大きく抑制することなく反応熱を吸収して反応器内の過熱を防ぐことができる。このため、 $\text{NF}_3$ を高い収率で製造することができる。

希釈の方法としては、 $\text{F}_2$ および/または $\text{NH}_3$ に予め希釈ガスを加えておきこれを反応器内で混合しても良く、反応器に $\text{NH}_3$ 、 $\text{F}_2$ 、希釈ガスを別々に注入することもできる。特に $\text{NH}_3$ だけを希釈しておき、これに高濃度の $\text{F}_2$ ガスを注入して反応させる場合は、さらに収率が向上するので好ましい。この理由は、 $\text{NF}_3$ の反応機構に関係があるものと思われるが、あまり明らかではない。

六フッ化イオウ、ヘキサフルオロエタン、テトラフルオロメタンのうち六フッ化イオウとヘキサフルオロエタンは $\text{NF}_3$ に比べて沸点が大

もあるものと考えられる。

本発明において、反応器を80～250℃の温度に維持された熱媒内に設置する場合は、熱媒を通して反応熱を効率的に排出できるので反応器内の過熱がさらに起こりにくくなり、また反応器の内壁が常に副生成物の凝固温度より高くなるので反応器の閉塞が起こらない。熱媒の温度は100～150℃がより好ましい。

熱媒としては、使用温度において安定な液体であれば特に限定されないが、万一反応器内の気体が漏洩した場合にそなえて、 $\text{F}_2$ ガスに対して不活性なものが好ましい。熱媒は、反応器の周囲に設けられた熱媒容器に保持される。熱媒の温度を制御するために熱媒の加熱あるいは冷却のための手段を設けることが好ましい。熱媒の攪拌装置あるいはバブリング装置を設けることにより、熱媒の温度を均一にし、かつ熱の伝達を良好にすることができる。

本発明の製造方法においては、内部の気体を上から下の方向に流すのが好ましく、かつ反応

器の下部に副生成物の凝固物を捕捉するための容器を設けることにより、反応器の閉塞をさらに発生しにくくすることができる。反応器中の気体の流速としては、反応熱の排出を良好にするために5 cm/s以上が好ましい。流速が800 cm/sを超えると圧力損失が増大しすぎるので好ましくない。

#### (実施例)

##### 実施例 1

第1図に示した反応装置により、F<sub>2</sub>とNH<sub>3</sub>とを気相状態で反応させた。この装置は、内容積約5 mlの円筒型の反応器が、内容積約500 mlの熱媒容器中に設置されている。熱媒としてはフッ素系オイルが用いられている。熱媒は、電熱器により125℃に保持されており、かつ空気のバブリングにより攪拌されている。反応器のすぐ下部には内容積約500 mlの容器が設置されており、液体あるいは固体状の副生成物が生成した場合にはここに捕捉できる構造になっている。

##### 比較例 1, 2

実施例1の装置を用いて、NH<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>の注入量を表1に示したものに變更し、SF<sub>6</sub>に変えて表1に示した注入量のN<sub>2</sub>を用いた以外は実施例1と同様にしてNF<sub>3</sub>を合成した。NH<sub>3</sub>を基準とした反応率、NF<sub>3</sub>の選択率、NH<sub>3</sub>を基準としたNF<sub>3</sub>の収率を表1に示す。

この装置では、NH<sub>3</sub>がSF<sub>6</sub>で希釈され充分混合されたあと反応器の最上部から注入される。F<sub>2</sub>も同様に最上部から注入される。反応後の気体は、捕捉容器の上部より取出しまずSF<sub>6</sub>を回収し、さらにアルカリ洗浄した後で回収した。回収したSF<sub>6</sub>は再度希釈ガスとして用いた。

この装置を用いて、NH<sub>3</sub> 6 g/h(標準状態換算、以下同様)にSF<sub>6</sub> 90 g/hを加えて希釈したガスとF<sub>2</sub> 46 g/hを反応させた。このときNH<sub>3</sub>を基準とした反応率は100%で、NF<sub>3</sub>の選択率は42.7%である。即ちNH<sub>3</sub>を基準とした収率は42.7%であった。

##### 実施例 2～4

実施例1の装置を用いて、NH<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>の注入量を表1に示したものに變更した以外は実施例1と同様にしてNF<sub>3</sub>を合成した。NH<sub>3</sub>を基準とした反応率、NF<sub>3</sub>の選択率、NH<sub>3</sub>を基準としたNF<sub>3</sub>の収率を表1に示す。

表 1

	NH <sub>3</sub> 注入量 (g/h)	SF <sub>6</sub> 注入量 (g/h)	N <sub>2</sub> 注入量 (g/h)	F <sub>2</sub> 注入量 (g/h)	反応率 (%)	選択率 (%)	収率 (%)
実施例 1	6	90	0	46	100	42.7	42.7
" 2	6	65	0	46	100	30.3	30.3
" 3	4	87	0	23	100	46.7	46.7
" 4	4	100	0	23	100	59.5	59.5
比較例 1	6	0	90	45	100	9.5	9.5
" 2	6	0	45	45	100	8.2	8.2

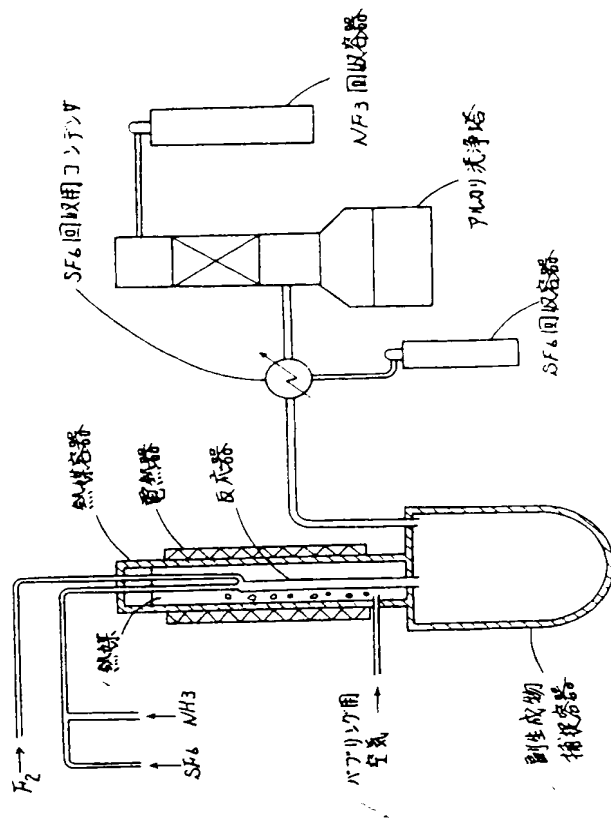
(効果)

本発明の製造方法により、気相法でNF<sub>3</sub>が得られる。本発明で用いる希釈ガスは、収率を低下させることなく反応熱を効率的に除去できNF<sub>3</sub>が高収率で得られる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例にて用いたNF<sub>3</sub>の製造装置の概略図である。

代理人 内 田 明  
代理人 萩 原 一  
代理人 安 西 夫



第1図